



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 100 18 581 C 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/46
C 09 D 5/03
C 09 D 5/29

②① Aktenzeichen: 100 18 581.9-43
②② Anmeldetag: 14. 4. 2000
④③ Offenlegungstag: –
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 2. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

⑦④ Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

⑦② Erfinder:
Lassmann, Walter, 48165 Münster, DE; Stegemann,
Klaus-Dieter, 48165 Münster, DE; Hintze-Brüning,
Horst, Dr., 48165 Münster, DE; Woltering, Joachim,
Dr., 48159 Münster, DE; Reckrodt, Wolfgang, Dr.,
48167 Münster, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 52 813 A1
DE 196 23 372 A1
DE 196 23 369 A1
DE 694 08 267 T2

⑤④ Farb- und/oder effektgebende Lackierung mit Kombinationseffektschicht und deren Verwendung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine farb- und/oder
effektgebende Lackierung für ein grundiertes oder un-
grundiertes Substrat, enthaltend eine Kombinationsef-
fektschicht, wobei die Kombinationseffektschicht aus ei-
ner pigmentierten Pulverslurry herstellbar ist, sowie Kfz-
Karosserien und Karosserieteile, enthaltend diese Lackie-
rung.

DE 100 18 581 C 1

DE 100 18 581 C 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue farb- und/oder effektgebende Lackierung mit Kombinationseffektschicht.

5 [0002] Farb- und/oder effektgebende Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

[0003] Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korrosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet. Die Füllerlackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewähren aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfall kann die Füllerlackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtönen der Lackierung dienen. Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die optischen Effekte bei. Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung. Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, "Automobillacke" verwiesen.

[0004] Nachteilig ist, daß die Applikation dieser farb- und/oder effektgebenden Lackierungen häufig in vier getrennten Schritten erfolgt, zwischen denen jeweils abgelüftet sowie ggf. auch eingebrannt werden muß, was zu einem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand sowie zu erhöhten Energie- und Anlagekosten führt. Nachteilig ist weiterhin die Umweltbelastung bei Verwendung lösemittelhaltiger Lacke.

[0005] Es ist daher grundsätzlich erstrebenswert, die Anzahl der Applikationsschritte und damit die Anzahl der Schichten zu verringern. Indes handelt man sich dabei andere Nachteile ein, wie etwa eine nicht ausreichende Steinschlagbeständigkeit, eine Färbung und/oder einen optischen Effekt, die den Ansprüchen nicht genügen, oder eine mangelhafte Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit der betreffenden Lackierungen.

[0006] Ein ebenso wichtiges Ziel ist es, die Menge der bei der Lackierung freigesetzten Menge an organischen Lösemitteln signifikant zu verringern, wenn nicht gar auf Null zu bringen. Entsprechende Lacke, wie ETL, wäßrige Füller, Wasserbasislacke oder wäßrige Klarlacke, Pulverlacke oder Pulverslurry-Klarlacke, stehen zwar zur Verfügung. Bei ihrer gemeinsamen Anwendung im Rahmen der Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung müssen aber ihre Eigenschaften sehr fein aufeinander abgestimmt werden, um beispielsweise ein Einbrechen der nicht ausgehärteten Schichten bei der Anwendung von Naß-in-Naß-Verfahren zu vermeiden und/oder die Ribbildung, die Bildung von Kochern und/oder die Delamination von Schichten zu verhindern. Außerdem müssen insbesondere bei den Wasserbasislacken noch immer eine vergleichsweise große Menge an organischen Cosolventien verwendet werden, um die Pigmente stabil zu dispergieren und einen guten Verlauf der applizierten Schichten zu sichern.

35 [0007] Die Herstellung von Lackschichten mit unterschiedlichen Funktionen aus wäßrigen Dispersionen von Pulverlacken, die von der Fachwelt auch als Pulverslurries bezeichnet werden, sind bekannt.

[0008] So geht aus der japanischen Patentanmeldung JP 53 109 540 A1 (Derwent-Referat 78800A/44) eine Lackierung mit einer 10 bis 45 µm starken Basislackierung, hergestellt aus einer nicht näher spezifizierten pigmentierten Pulverslurry, und einer 30 bis 70 µm starken Klarlackierung hervor. Ob die Basislackierung auch als Füller oder Steinschlagschutzgrundierung fungiert, wird nicht angegeben.

40 [0009] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 27 10 421 A1 ist eine Metalleffektpigmente enthaltende Pulverslurry auf der Basis von aminneutralisierten Acrylatcopolymerisaten und Melaminharzen oder von Polyester und Epoxidharzen bekannt. Die Herstellung der pigmentierten Pulverslurries erfordert jedoch die Neutralisation der wasserlöslichen aminneutralisierten Ausgangsprodukte mit Salzsäure. Hierdurch können aber die Metalleffektpigmente nachhaltig geschädigt werden. Die bekannte Pulverslurry liefert glatte, glänzende, metallische Beschichtungen. Ob diese zusätzlich die Funktion von Füllerlackierungen in Lackierungen übernehmen können, wird nicht gesagt.

45 [0010] Aus der japanischen Patentanmeldung JP 02 014 776 A2 ist eine Mehrschichtlackierung aus Basislackierung und Klarlackierung bekannt, deren Basislackierung aus einer pigmentierten Pulverslurry auf der Basis hydroxygruppenhaltiger Acrylatcopolymerisate und blockierter Polyisocyanate hergestellt wird. Auch hier wird nichts darüber gesagt, ob die Basislackierung auch die Funktion einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung zu übernehmen vermag.

[0011] Aus der amerikanischen Patentanmeldung US 5,379,947 A1 sind cosolvensfreie pigmentierte und unpigmentierte Pulverslurries auf der Basis von beispielsweise hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und blockierten Polyisocyanaten oder glycidylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und 1,12-Dodecandicarbonsäure bekannt. Die pigmentierten Pulverslurries können entweder der Herstellung von Primern, d. h. von Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, oder der Herstellung von Basislackierungen dienen. Ob sie für die Herstellung von Lackschichten geeignet sind, die in einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung, beide Funktionen erfüllen können, wird nichts gesagt.

60 [0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue farb- und/oder effektgebende Lackierung mit einer reduzierten Anzahl an Lackschichten bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die sich in weniger Verfahrensschritten als bislang möglich und ohne die Anwendung von Cosolventien herstellen läßt, wobei die guten anwendungstechnischen Eigenschaften der bekannten Lackierungen in all ihren Funktionen in vollem Umfang erhalten, wenn nicht gar übertroffen werden sollen.

[0013] Demgemäß wurde die neue farb- und/oder effektgebende Lackierung für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, die eine Kombinationseffektschicht enthält, wobei die Kombinationseffektschicht aus einer pigmentierten Pulverslurry herstellbar ist.

65 [0014] Im folgenden wird die neue farb- und/oder effektgebende Lackierung für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat als "erfindungsgemäße Lackierung" bezeichnet.

[0015] Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

[0016] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß ausgerechnet pigmentierte Pulverslurries, die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationseffschichten gestatten, die sowohl die Funktion von Füllerlackierungen und Steinschlagschutzgrundierungen als auch von Basislackierungen haben. Dies ist um so mehr überraschend als zum einen die pigmentierten Pulverslurries stets für die Herstellung von Lackschichten mit im wesentlichen nur einer Funktion vorgeschlagen werden und zum anderen die üblichen und bekannten Füllerlackierungen und Basislackierungen aus Beschichtungsstoffen hergestellt werden, die stofflich sehr unterschiedlich und sehr speziell an ihren jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sind.

[0017] Für die erfindungsgemäße Lackierung ist die erfindungsgemäß zu verwendende Kombinationseffschicht wesentlich. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter eine Lackierung zu verstehen, die in einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Farb- und/oder Effektgebung. Erfindungsgemäß dient die Kombinationseffschicht vor allem der Absorption mechanischer Energie sowie der Farb- und/oder Effektgebung zugleich; sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffschicht darüber hinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung.

[0018] Die Dicke der Kombinationseffschicht ist innerhalb einer gegebenen erfindungsgemäßen Lackierung vorzugsweise konstant. In manchen Fällen kann es sich indes empfehlen, die Dicke in den Bereichen des Substrats, die einer mechanischen Einwirkung weniger stark ausgesetzt und/oder weniger oder gar nicht sichtbar sind, dünner zu gestalten, um Material einzusparen.

[0019] Selbstverständlich kann die Dicke der Kombinationseffschicht von erfindungsgemäßer Lackierung zu erfindungsgemäßer Lackierung sehr breit variieren. Hierbei richtet sich die für den jeweiligen Einzelfall optimale Dicke insbesondere nach dem Deckvermögen der eingesetzten Pigmente (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 124, "Deckvermögen"), der Fähigkeit, mechanische Energie zu absorbieren bzw. zu dissipieren, der Fähigkeit, die Unebenheiten der Substratoberfläche auszugleichen, und/oder den jeweils angewandten sonstigen Bestandteilen der Pulverslurry. Der Fachmann kann daher die optimale Dicke anhand seines allgemeinen Fachwissens ggf. unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise liegt die Dicke der Kombinationseffschicht bei 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 µm, jeweils bezogen auf die Schicht.

[0020] Erfindungsgemäß ist die Kombinationseffschicht aus einer pigmentierten Pulverslurry herstellbar.

[0021] Die erfindungsgemäß zu verwendende pigmentierte Pulverslurry enthält mindestens einen feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteil, d. h. einen Pulverlack, als disperse Phase und ein wäßriges Medium als kontinuierliche Phase.

[0022] Der feinverteilte Bestandteil oder Pulverlack kann fest und/oder hochviskos sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "hochviskos", daß sich die Teilchen unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries im wesentlichen wie feste Teilchen verhalten. Vorzugsweise ist der Pulverlack fest.

[0023] Die einzelnen Teilchen des feinverteilten Bestandteils sind außerdem dimensionsstabil. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "dimensionsstabil", daß die Teilchen unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von pigmentierten Pulverslurries, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern auch unter dem Einfluß von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

[0024] Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die pigmentierte Pulverslurry.

[0025] Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile der pigmentierten Pulverslurry bei 0,8 bis 40 µm, bevorzugt 0,8 bis 20 µm, und besonders bevorzugt bei 2 bis 6 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d. h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser ≤ dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser ≥ dem Medianwert.

[0026] Pigmentierte Pulverslurries mit derartigen mittleren Teilchengrößen weisen ein besseres Applikationsverhalten auf und zeigen bei den applizierten Filmstärken von > 30 µm, wie sie derzeit in der Automobilindustrie bei der Erstlackierung von Automobilen praktiziert werden, überraschenderweise eine deutlich geringere Neigung zu Kochern und zum "muderacking" als herkömmliche Kombinationen von Füller, Basislack und Klarlack auf.

[0027] Die Teilchengröße findet ihre obere Begrenzung dann, wenn die Teilchen aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig verlaufen können und damit der Filmverlauf negativ beeinflusst wird. Als Obergrenze werden 40 µm für sinnvoll erachtet, da ab dieser Teilchengröße mit einer Verstopfung der Spülkanäle der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

[0028] Die pigmentierte Pulverslurry ist vorzugsweise frei von organischen Lösemitteln (Cosolventien). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 0,2 Gew.-% hat. Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

[0029] In einer ersten Ausführungsform, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, enthält der feinverteilte Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulverslurry mindestens ein farbgebendes und/oder effektgebendes Pigment; d. h., die Gesamtmenge der eingesetzten Pigmente befinden sich in den dispergierten Pulverlackteilchen.

[0030] In einer zweiten Ausführungsform, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, enthält die pigmentierte Pulverslurry mindestens einen pigmentfreien feinverteilten Bestandteil bzw. Pulverlack und mindestens ein pulverförmiges farbgebendes und/oder effektgebendes Pigment; d. h. alle Pigmente liegen als separate feste Phase vor. Für deren Teilchengröße gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

[0031] In einer dritten Ausführungsform, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, enthält die pigmentierte Pulverslurry mindestens einen dispergierten Pulverlack, der einen Teil der eingesetzten Pigmente enthält, wogegen der andere Teil der Pigmente als separate feste Phase vorliegt. Hierbei kann es sich bei dem in den Pulverlackteilchen vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d. h. um mehr als 50% der eingesetzten Pigmente handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den Pulverlackteilchen befinden. Hinsichtlich der Teilchengrößen gilt das vorstehend Gesagte auch hier sinngemäß.

[0032] Welcher Variante der erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurry der Vorzug gegeben wird, richtet sich insbesondere nach der Natur der Pigmente und/oder nach dem Verfahren, mit dem die jeweils verwendete pigmentierte Pulverslurry hergestellt wird. In den meisten Fällen bietet die erste bevorzugte Ausführungsform besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist.

[0033] Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Die erfindungsgemäß zu verwendende Pulverslurry gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischen Effekten.

[0034] Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und metallischhaltige und nicht-metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

[0035] Beispiele für geeignete anorganische fargebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide und Ruß. Beispiele für geeignete organische fargebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthren-Blau, Irgalith-Blau, Heliogen-Blau, Irgazin-Blau, Palomar Blue, Cromophthal-Rot, Hostaperm Rosa, Irgazin-Orange, Sicotrans-Gelb, Sicotan-Gelb, Hostaperm-Gelb, Paliotan-Gelb, und Heliogen-Grün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563, »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567, »Titandioxid-Pigmente«, verwiesen.

[0036] Die erfindungsgemäß zu verwendende Pulverslurry kann außerdem noch organische und anorganische Füllstoffe enthalten, die wie die Pigmente innerhalb und außerhalb der dispergierten Pulverlackteilchen vorliegen können; das bei den Pigmenten Gesagte gilt hier sinngemäß.

[0037] Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern, Polyacrylnitrilpulver, Polyamidpulver oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen. Weitere Beispiele geeigneter Füllstoffe sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 06 706 A1, Spalte 8, Zeilen 30 bis 64, bekannt. Vorzugsweise werden sie in den dort angegebenen Mengen eingesetzt.

[0038] Die Pigmente und Füllstoffe können auch in ultrafeiner, nicht deckender Form vorliegen, so daß erfindungsgemäß zu verwendende Kombinationseffektschichten resultieren, die transparent sind.

[0039] Der Anteil der Pigmente, inklusive der Füllstoffe, an den erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurries kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem einzustellenden optischen Effekt und/oder dem Deckvermögen der jeweils verwendeten Pigmente. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Pigmenten bei 0,5 bis 80, bevorzugt 0,8 bis 75, besonders bevorzugt 1,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 1,2 bis 65 und insbesondere 1,3 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry.

[0040] Die erfindungsgemäß zu verwendende Pulverslurry kann zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Pigmenten molekulardispers verteilte organische Farbstoffe enthalten. Oder aber sie enthält molekulardispers verteilte Farbstoffe anstelle der Pigmente.

[0041] Diese molekulardispers verteilten Farbstoffe können dabei entweder in den dispergierten Pulverlackteilchen oder in der kontinuierlichen Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulverslurry vorhanden sein.

[0042] Sie können indes auch in den dispergierten Pulverlackteilchen oder in der kontinuierlichen Phase vorliegen. Hierbei kann es sich bei dem in den Pulverlackteilchen vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d. h. um mehr als 50% der eingesetzten organischen Farbstoffe handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den Pulverlackteilchen befinden. Die Verteilung der organischen Farbstoffe zwischen den Phasen kann dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, das aus der Löslichkeit der organischen Farbstoffe in den Phasen resultiert. Die Verteilung kann aber auch weit von dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen.

[0043] Geeignet sind alle organischen Farbstoffe, die in der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulverslurry im vorstehend geschilderten Sinne löslich sind. Gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe. Besonders gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur Migration aus der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationseffektschicht. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln.

[0044] Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulverslurry an den molekulardispers verteilten organischen Farbstoffen kann außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Farbe und dem Buntton, der eingestellt werden soll, sowie nach der Menge der gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder Füllstoffe.

[0045] Nach dem vorstehend Gesagten handelt es sich bei dem feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteil der pigmentierten Pulverslurry seinem Wesen nach um einen pigmentierten, einen nicht pigmentierten, einen pigmentierten und gefärbten oder einen nicht pigmentierten und gefärbten Pulverlack.

[0046] Dieser Pulverlack kann physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Es können in speziellen Fällen durchaus auch nur mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverlacke in Betracht kommen. Die thermisch härtbaren Pulverlacke wiederum können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

[0047] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht

aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, » Bindemittel «, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, » Härting «, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härting durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

[0048] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, » Härting «, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

[0049] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

[0050] Werden die thermische und die Härting mit aktinischem Licht bei einem Pulverlack gemeinsam angewandt, spricht man auch von "Dual Cure" und "Dual-Cure-Pulverlack" bzw. "Dual-Cure-Pulverslurry".

[0051] Der Pulverlack enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Bindemittel.

[0052] Die Bindemittel sind oligomere und polymere Harze. Unter Oligomeren werden Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, » Oligomere «, Seite 425, verwiesen.

[0053] Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel mindestens 0°C, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 und insbesondere mindestens 25°C beträgt. Die Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem die wäßrige Dispersion des Bindemittels mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 » Mindestfilmbildetemperatur «, Seite 391, verwiesen.

[0054] Beispiele für geeignete Bindemittel sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, » Polyaddition « und » Polyadditionsharze (Polyaddukte) «, sowie Seiten 463 und 464, » Polykondensate «, » Polykondensation « und » Polykondensationsharze «, sowie Seiten 73 und 74, "Bindemittel", verwiesen.

[0055] Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

[0056] Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester-Polyurethane.

[0057] Von diesen Bindemitteln weisen die (Meth)Acrylat(co)polymerisate besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0058] Die selbstvernetzenden Bindemittel der thermisch härtbaren Pulverlacke und der Dual-Cure-Pulverlacke enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die fremdvernetzenden Bindemittel enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die in Vernetzungsmitteln vorliegen, Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

5 Bindemittel und Vernetzungsmittel oder Vernetzungsmittel und Bindemittel

-SH

-C(O)-OH

10

-NH₂

-C(O)-O-C(O)-

15

-OH

-NCO

-O-(CO)-NH-(CO)-NH₂

-NH-C(O)-OR

20

-O-(CO)-NH₂-CH₂-OH

25

>NH

-CH₂-O-R-NH-CH₂-O-R

30

-NH-CH₂-OH

35

-N(-CH₂-O-R)₂-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)₂

40

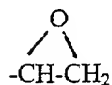
-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

45

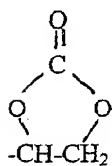
-NH-C(O)-NR'R''

> Si(OR)₂

50

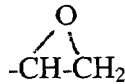
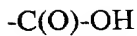


55

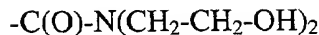


60

65



5



[0059] Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und dem Aufschmelzen der erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurries keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

[0060] Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurries Vernetzungstemperaturen von 60 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino-, N-Alkoxyethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methyloläther-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt Epoxy-, beta-Hydroxyalkylamid-, blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxyethylaminogruppen, andererseits angewandt.

[0061] Im Falle selbstvernetzender pigmentierter Pulverslurries enthalten die Bindemittel insbesondere Methylol-, Methyloläther- und/oder N-Alkoxyethylaminogruppen.

[0062] Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen, die für die Verwendung in den erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurries besonders geeignet sind, sind

- Carboxylgruppen einerseits und Epoxidgruppen und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen andererseits sowie
- Hydroxylgruppen einerseits und blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxyethylaminogruppen andererseits.

[0063] Die Funktionalität der Bindemittel bezüglich der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will, und/oder nach der Funktionalität der jeweils angewandten Vernetzungsmittel. Beispielsweise liegt im Falle carboxylgruppenhaltiger Bindemittel die Säurezahl vorzugsweise bei 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 65 mg KOH/g. Oder im Falle hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel liegt die OH-Zahl vorzugsweise bei 15 bis 300, bevorzugt 20 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt 30 bis 150 und insbesondere 35 bis 120 mg KOH/g. Oder im Falle epoxidgruppenhaltiger Bindemittel liegt das Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insbesondere 440 bis 1.900.

[0064] Die vorstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerchemie in die Bindemittel eingebaut werden. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von Monomeren, die die entsprechenden reaktiven funktionellen Gruppen tragen, und/oder mit Hilfe polymeranaloger Reaktionen geschehen.

[0065] Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere mit reaktiven funktionellen Gruppen sind

a1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl-, Amino-, Alkoxyethylamino-, Carbamat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro Molekül tragen wie

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Methylpropanediolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat;
- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Me-

thoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;

– Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamate oder -allophanate; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US-A-3,479,328, US-A-3,674,838, US-A-4,126,747, US-A-4,279,833 oder US-A-4,340,497 beschrieben;

a2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

– Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;

– olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;

– Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder

– Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).

a3) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

[0066] Sie werden vorzugsweise zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten (Meth)Acrylatcopolymerisate, insbesondere der glycidylgruppenhaltigen, verwendet.

[0067] Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate, insbesondere der (Meth)Acrylatcopolymerisate, führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

[0068] Beispiele geeigneter Monomereinheiten zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen in Polyester oder Polyether-Polyurethane sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe nach dem Einbau wieder hydrolysiert wird; oder Verbindungen, die zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine Säuregruppe, insbesondere mindestens eine Carboxylgruppe und/oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe, enthalten, wie Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure oder 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

[0069] Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen über polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu Carbamatgruppen enthaltenden Harzen. Weitere Beispiele geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A1, US 4,301,257 A1 oder US 2,979,514 A1 bekannt.

[0070] Die Bindemittel der erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries enthalten desweiteren im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül.

[0071] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Doppelbindungen" bezeichnet.

[0072] Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

[0073] Das Dual-Cure-Bindemittel enthält im statistischen Mittel mindestens eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels in dieser Hinsicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich nach den Erfordernissen, die an die jeweilige pigmentierte Dual-Cure-Pulverslurry gestellt werden.

[0074] Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

[0075] Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

[0076] Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

[0077] Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glyci-

dylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocyanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren.

[0078] Es können in den Dual-Cure-Pulverlacken indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln angewandt werden.

[0079] Die stoffliche Zusammensetzung der Bindemittel weist im Grunde keine Besonderheiten auf, sondern es kommen

- all die in den US-Patentschrift US 4,268,542 A1 oder US 5,379,947 A1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 13 547 A1, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE 198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1, den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018.6 oder DE 199 08 013.5 oder der europäischen Patentschrift EP 0 652 264 A1 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverklarlack-Slurries vorgesehenen Bindemittel,
- all die in den Patentanmeldungen DE 198 35 296 A1, DE 197 36 083 A1 oder DE 198 41 842 A1 beschriebenen, für die Verwendung in Dual-Cure-Klarlacken vorgesehenen Bindemittel oder
- all die in der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar, 2000 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel in Betracht.

[0080] Als zusätzliche Bindemittel für die Dual-Cure-Pulverlacke kommen die in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A1, 0 636 669 A1, 0 410 242 A1, 0 783 534 A1, 0 650 978 A1, 0 650 979 A1, 0 650 985 A1, 0 540 884 A1, 0 568 967 A1, 0 054 505 A1 oder 0 002 866 A1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A1, 42 03 278 A1, 33 16 593 A1, 38 36 370 A1, 24 36 186 A1 oder 20 03 579 B1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A1, 4,675,234 A1, 4,634,602 A1, 4,424,252 A1, 4,208,313 A1, 4,163,810 A1, 4,129,488 A1, 4,064,161 A1 oder 3,974,303 A1 beschriebenen, zur Verwendung in UV-härtbaren Klarlacken und Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel in Betracht.

[0081] Auch die Herstellung der Bindemittel weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden der Polymerenchemie, wie sie beispielsweise in den vorstehend aufgeführten Patentschriften im Detail beschrieben werden.

[0082] Weitere Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerisate werden in den europäischen Patentanmeldungen oder EP 0 767 185 A1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B1 oder DE 27 49 576 B1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 oder US 5,534,598 A1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 10 71 241 B1, EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

[0083] Die Herstellung von Polyestern und Alkydharzen wird beispielsweise noch in dem Standardwerk Ullmanns Enzyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: "Résines Alkydes-Polyesters" von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, "Alkyd Resins" von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie "Alkyd Resin Technology" von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

[0084] Die Herstellung von Polyurethanen und/oder acylierten Polyurethane wird beispielsweise noch in den Patentanmeldungen EP 0 708 788 A1, DE 44 01 544 A1 oder DE 195 34 361 A1 beschrieben.

[0085] Von all diesen Bindemitteln sind die epoxidgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate, mit einem Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insbesondere 440 bis 1.900, einem zahlenmittleren Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von vorzugsweise 2.000 bis 20.000 und insbesondere 3.000 bis 10.000, und einer Glasübergangstemperatur (T_G) von vorzugsweise 30 bis 80, bevorzugt 40 bis 70 und insbesondere 40 bis 60°C (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetrie (DSC)), wie sie insbesondere für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverklarlack-Slurries in Betracht kommen (s. o.) und wie sie außerdem noch in den Patentschriften und Patentanmeldungen EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder US 3,781,379 A1 beschrieben werden, besonders vorteilhaft und werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

[0086] Der Gehalt der Pulverlacke an Bindemitteln kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, ob sie physikalisch oder thermisch selbstvernetzend sind. In diesen beiden Fällen kann er vorzugsweise 20 bis 99,5, bevorzugt 25 bis 99,2, besonders bevorzugt 30 bis 99, ganz besonders bevorzugt 35 bis 98,8 und insbesondere 40 bis 98,7 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry, betragen. In den anderen Fällen liegt der Bindemittelgehalt vorzugsweise bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry.

[0087] Die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren fremdvernetzenden Pulverlacke enthalten mindestens ein Vernetzungsmittel, das die zu den reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthält. Der Fachmann kann daher die für einen gegebenen Pulverlack geeigneten Ver-

netzungsmittel leicht auswählen.

[0088] Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind

- Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP 0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden,
- Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 oder 198 41 408 A1 beschrieben werden, insbesondere 1,12-Dodecandicarbonsäure, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder US 3,781,379 A1 beschrieben werden,
- blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden,
- beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid und/oder
- Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A1, US 5,084,541 A1, US 5,288,865 A1 oder EP 0 604 922 A1 beschrieben werden.

[0089] Der Gehalt der Pulverlacke an den Vernetzungsmitteln kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Anzahl der vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen. Vorzugsweise liegt er bei 1 bis 40, bevorzugt 2 bis 35, besonders bevorzugt 3 bis 30, ganz besonders bevorzugt 4 bis 27 und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry.

[0090] Außer den vorstehend beschriebenen Pigmenten, Bindemitteln sowie gegebenenfalls kann die erfindungsgemäß zu verwendende pigmentierte Pulverslurry noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Dieser kann je nach seinen physikalisch chemischen Eigenschaften und/oder seiner Funktion im wesentlichen in den dispergierten Pulverlackteilen oder im wesentlichen in der kontinuierlichen Phase vorliegen.

[0091] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind

- thermisch härtbare Reaktivverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperververzte Verbindungen oder Dendrimere;
- mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, wie die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschrieben;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat, mit Aminen blockierte organische Sulfonsäuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate wie 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol, wie in dem belgischen Patent Nr. 756,693 beschrieben werden, oder Phosphonium-Katalysatoren wie Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US 3,477,990 A1 oder US 3,341,580 A1 beschrieben werden;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- Photoinitiatoren, wie sie in Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, oder in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben werden;
- Antioxidantien wie Hydrazine und Phosphorverbindungen
- UV-Absorber wie Triazine und Benztriphenol;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Verlaufmittel;
- Radikalfänger und Polymerisationsinhibitoren wie organische Phosphite oder 2,6 Di-tert-Butylphenol-Derivate;
- Slipadditive;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane, wie sie beispielsweise im Detail in der Patentanmeldung DE 198 35 296 A1 beschrieben werden, insbesondere in Verbindung mit den nachstehend beschriebenen assoziativen Verdickern auf Polyurethanbasis;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel;

- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;
- Wasserrückhaltemittel;
- Rieselhilfen
- rheologiesteuernde Additive (Verdicker), wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Verdickungsmittel«, Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und 65, beschrieben werden; insbesondere Kombinationen von ionischen und nicht ionischen Verdickern, wie sie in der Patentanmeldung DE 198 41 842 zu Einstellung eines strukturviskosen Verhaltens beschrieben werden, oder die Kombination von assoziativen Verdickern auf Polyurethanbasis und Netzmitteln auf Polyurethanbasis, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 35 296 A1 im Detail beschrieben wird.

[0092] Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen angewandt.

[0093] Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurries aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen weist ebenfalls keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt im wesentlichen wie in den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-196 13 547, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1 im Detail beschrieben, nur daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch Pigmente mitverarbeitet werden.

[0094] In einer ersten bevorzugten Variante der Herstellung wird von einem pigmentierten Pulverlack ausgegangen, der wie in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders oder Schneckenkneters, und Vermahlen hergestellt wird. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch weiteres Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

[0095] Aus dem Pulverlack kann anschließend durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverlack-Dispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Variante werden die vorstehend beschriebenen Bestandteile in einem organischen Lösemittel emulgiert, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert, hiernach wird das organische Lösemittel entfernt, wodurch sich die emulgierten Tröpfchen verfestigen und die erfindungsgemäß zu verwendende pigmentierte Pulverslurry resultiert. Ggf. kann sie noch naßvermahlen werden, um die Filtrierbarkeit zu verbessern.

[0097] In einer dritten bevorzugten Variante wird eine flüssige Schmelze der vorstehend beschriebenen Bestandteile zusammen mit den nicht aufgeschmolzenen Pigmenten in eine Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert, wodurch die erfindungsgemäß zu verwendende pigmentierte Pulverslurry resultiert. Um eine hohe Mischgüte erzielen, ist es wesentlich, die Mischung lösemittelfrei in der Schmelze durchzuführen. Demgemäß werden die polymeren Bestandteile als viskose Harzschmelzen in die Dispergieraggregate eingespeist.

[0098] Zur Herstellung der erfindungswesentlichen Kombinationseffektschicht werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die vorstehend beschriebenen pigmentierten Pulverslurries auf Substrate appliziert.

[0099] Obwohl die Kombinationseffektschicht auch für die Anwendung außerhalb der Beschichtung von Kraftfahrzeugkarosserien in Betracht kommt, liegt ihr hauptsächlichster technischer Verwendungszweck auf dem besagten Gebiet, weil hier ihre besonderen Vorteile ganz besonders offen zu Tage treten. Bei den Substraten handelt es sich somit um Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, sowie Teilen hiervon, wie beispielsweise Türen, Motorhauben, Kotflügel, Kofferraumdeckel Spoiler, Schweller oder Windabweiser.

[0100] Diese bestehen insbesondere aus Stahl oder Aluminium. Die Metalloberflächen können hierbei Grundierungen aufweisen. Im Falle von Aluminium kann es sich beispielsweise um eine durch anodische Oxidation erzeugte Oxidschicht handeln (Eloxal®-Verfahren) handeln. Im Falle von Stahl handelt es sich üblicherweise um eine kathodisch abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung. Es kann aber auch eine kathodisch abgeschiedene Elektrotauchlackschicht verwendet werden, die nicht thermisch gehärtet, sondern lediglich getrocknet oder partiell gehärtet ist.

[0101] Die Elektrotauchlackierung oder die Elektrotauchlackschicht wird dann mit der erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten Pulverslurry überschichtet, die entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren).

[0102] Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben.

[0103] Die pigmentierten Pulverslurries lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Vorzugsweise werden sie durch elektrostatische Lackierung der Karosserieaußenteile, gefolgt von pneumatischem Spritzen (Druckluftspritzen) der Karosserieinnenteile appliziert.

[0104] Dabei kann die elektrostatische Lackierung mittels eines elektrostatischen Sprühspalts, einer elektrostatischen Sprühlocke oder einer elektrostatischen Sprühscheibe erfolgen.

[0105] Des weiteren kann die elektrostatische Lackierung durch Elektrostatik-unterstützte mechanische Zerstäubung erfolgen. Vorzugsweise wird diese mit Hilfe von elektrostatischen Hochrotationsscheiben oder Hochrotationsglocken durchgeführt.

[0106] Auch das pneumatische Spritzen oder Druckluftlackieren weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann per Hand oder mit Hilfe von üblichen und bekannten Lackierautomaten oder -robotern durchgeführt werden.

[0107] Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 186: »Elektrostatische Lackierung«, Seite 187: »Elektrostatische Sprühpistolen«, »Elektrostatisches Sprühen«, sowie Seite 165: »Druckluftspritzen«, verwiesen.

[0108] Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluß durchgeführt, wenn die pigmentierten Pulverslurries thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

[0109] Im allgemeinen werden die pigmentierten Pulverslurries in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Kombinationseffektschichten mit den vorstehend beschriebenen, für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren.

[0110] Selbstverständlich können diese Applikationsverfahren auch bei der Applikation zusätzlicher Lackschichten, vorzugsweise Klarlackschichten, angewandt werden, sofern es sich nicht um einen Pulverlack, insbesondere einen Pulverklarlack, handelt, der vorzugsweise nach den in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, beschriebenen Verfahren verarbeitet wird.

[0111] Nach ihrer Applikation wird die Schicht der pigmentierten Pulverslurry physikalisch gehärtet, wodurch die Kombinationseffektschicht resultiert. An und für sich müssen hierbei keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden, indes kann die physikalische Härtung durch durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

[0112] Nach ihrer Applikation wird die Schicht der thermisch härtbaren pigmentierten Pulverslurry thermisch gehärtet. Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls noch vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Abluftung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

[0113] Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von 100 bis 180°C.

[0114] Nach ihrer Applikation wird die Schicht der pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurry thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet.

[0115] Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 1.000 bis 2.000, bevorzugt 1.100 bis 1.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 1.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 1.700 und insbesondere 1.400 bis 1.600 mJ/cm² angewandt.

[0116] Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Pulverslurry-Schicht gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

[0117] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

[0118] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

[0119] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

[0120] Bei Dual Cure können thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder nacheinander angewandt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden nacheinander verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

[0121] Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch zur Härtung zusätzlicher Lackschichten, insbesondere Klarlackschichten, angewandt werden.

[0122] Die erfindungsgemäß zu verwendende Kombinationseffektschicht kann mit mindestens einer zusätzlichen

Lackierung beschichtet werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um mindestens eine Klarlackierung. Hierdurch resultieren besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Lackierungen mit einem hervorragenden optischen Gesamteindruck und einer besonders hohen Kratzfestigkeit.

[0123] Bei der Beschichtung der Kombinationseffektschicht mit einem Klarlack kann die ausgehärtete Kombinationseffektschicht mit mindestens einer Klarlackschicht überschichtet werden, wonach diese für sich alleine gehärtet wird. 5

[0124] In einer zweiten Variante, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, kann die nicht oder nur partiell ausgehärtete pigmentierte Pulverslurry-Schicht direkt mit mindestens einer Klarlackschicht überschichtet werden, wonach die Klarlackschicht(en) gemeinsam mit der pigmentierten Pulverslurry-Schicht sowie ggf. der Elektrotauchlackschicht ausgehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren).

[0125] Als Klarlacke kommen alle üblichen und bekannten Klarlacke in Betracht. 10

[0126] Beispiele geeigneter Klarlacke sind:

thermisch härtbare Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, wie sie deutschen Patentanmeldung DE 42 04 518 A1, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 594 068 A1, 15 0 594 071 A1, 0 594 142 A1, 0 604 992 A1 oder 0 596 460 A1 den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,474,811 A1, 5,356,669 A1 oder 5,605,965 A1 beschrieben werden;

– Thermisch härtbare Pulverklarlacke, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A1 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt sind; 20

– Thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry-Klarlacke, wie sie beispielsweise in den US-Patentschrift US 4,268,542 A1 oder US 5,379,947 A1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 13 547 A1, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE 198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1 oder den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018.6 oder DE 199 08 013.5 beschrieben werden; oder 25

– UV-härtbare Klarlacke und Pulverklarlacke, wie sie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A1, 0 636 669 A1, 0 410 242 A1, 0 783 534 A1, 0 650 978 A1, 0 650 979 A1, 0 650 985 A1, 0 540 884 A1, 0 568 967 A1, 0 054 505 A1 oder 0 002 866 A1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A1, 42 03 278 A1, 33 16 593 A1, 38 36 370 A1, 24 36 186 A1 oder 20 03 579 B1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A1, 4,675,234 A1, 4,634,602 A1, 4,424,252 A1, 4,208,313 A1, 4,163,810 A1, 4,129,488 A1, 4,064,161 A1 oder 3,974,303 A1 hervorgehen. Des weiteren sind Pulverlacke bekannt, die thermisch und mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 844 286 A). 30 35

[0127] Die resultierenden Klarlackierungen können noch mit einer kratzfesten Beschichtung aus einem organisch modifizierten Keramikmaterial, wie es beispielsweise unter der Marke ORMOCER® im Handel ist, beschichtet werden.

[0128] Insgesamt bietet das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen die ökologisch und wirtschaftlich ganz besonders vorteilhafte und bedeutsame Möglichkeit nicht nur Lackierungen mit einer reduzierten Anzahl von Schichten herzustellen, sondern dies auch auf rein wäßriger Basis ohne Emission flüchtiger organischer Stoffe zu verwirklichen. Wenn die entsprechenden lösemittelfreien Klarlacke angewandt werden, gilt dies auch für die erfindungsgemäßen Lackierungen, die mindestens eine Klarlackierung enthalten. 40

[0129] Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen Lackierungen zeichnen sich durch eine sehr gute Haftung auf dem Substrat, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, eine sehr gute Schutzwirkung gegen Steinschlag und andere mechanische Schädigungen, einen sehr guten Verlauf und einen sehr guten optischen Gesamteindruck, insbesondere was Farbtiefe, Metalleffekt, dichroitischer Effekt und D. O. I. (Distinctiveness of the reflected image) betrifft, aus. 45

[0130] Die entsprechend beschichteten erfindungsgemäßen Karosserien haben daher eine sehr gute ästhetische Wirkung und eine besonders lange Gebrauchsdauer. 50

Beispiele

Beispiele 1 bis 4

Die Herstellung erfindungsgemäßer Lackierungen

[0131] Für die Beispiele 1 bis 4 wurde, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 196 18 657 A1 beschrieben, zunächst ein Pulverlack aus 77,4 Gewichtsteilen eines Methacrylatcopolymerisats aus Methylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Butylacrylat und Styrol, 19,4 Gewichtsteilen 1,12-Dodecandicarbonsäure, 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen UV-Absorbers (Ciba® CGL 1545), 1 Gewichtsteil des handelsüblichen Lichtschutzmittels Tinuvin® 123 und 0,25 60 Gewichtsteilen des handelsüblichen Lichtschutzmittels Irgafos® PEPQ hergestellt.

[0132] Dieser Pulverlack wurde nach der in der deutschen Patentanmeldung DE 196 18 657 A1, Spalte 6, angegebenen Versuchsvorschrift in Wasser dispergiert, so daß eine pigmentierte Pulverslurry resultierte.

[0133] Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Art und Menge der hierbei verwendeten Bestandteile. 65

Tabelle 1

Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierter Pulverslurries (Beispiele 1 bis 4)

Bestandteil	Gewichtsteile - Beispiel:			
	1	2	3	4
<u>Vordispergat:</u>				
VE-Wasser ^{a)}	42	42	42	42
Disperse Aid W22 ^{b)}	1,03	1,03	1,03	1,03
Triton X100 ^{c)}	0,02	0,02	0,02	0,02
Dimethylethanolamin	0,08	0,08	0,08	0,08
RM 8 ^{d)}	0,9	0,9	0,9	0,9
Titan Rutil R 900-28 ^{e)}	14,3	2,2	3,8	-
Irgazin-Blau A3 RN	-	1,09	-	-
Palomar Blue B-4170	-	0,65	1,72	-
Palomar Blue B-4806	-	-	-	0,45
Hostaperm-Rosa B	-	-	-	1,1
Heliogen-Grün L 8730	-	-	0,38	-

DE 100 18 581 C 1

Heliogen-Blau L 6930	-	-	-	3,0	
Flammruß 101 ^{d)}	-	-	0,13	-	5
Talkum	3,9	4,35	4,3	-	10
Aluminiumsilikat	-	7,64	5,77	-	15
Pulverlack	18,08	21,1	20,9	28,65	20
<u>Komplettierung:</u>					
VE-Wasser ^{a)}	18,04	18,01	18,04	17,49	25
RM 8 ^{d)}	0,7	0,7	0,7	0,7	30
Byk 333 ^{g)}	0,05	0,05	0,05	0,05	35
Triton X100 ^{c)}	0,18	0,18	0,18	0,18	40
Merlin Extra Fine Blue 639 ^{h)}	-	-	-	1,9	45
Merlin Extra Fine Violett 5 ^{h)}	-	-	-	0,95	50
Alu-Stapa Hydrolux VP 51284 ⁱ⁾	-	-	-	1,5	55

a) vollentsalztes Wasser;

b) Dispergiermittel auf Polyurethanbasis der Firma Daniel Products;

c) Entschäumer der Firma Union Carbide;

d) Verdicker auf Polyurethanbasis der Firma Rohm & Haas;

e) Titandioxidpigment der Firma Kronos Titan;

f) Rußpigment der Firma Degussa;

g) Verlaufmittel der Firma Byk Chemie;

h) Dichroitische Pigmente der Firma Mearle;

i) Aluminiumpigment der Firma Eckhart.

[0134] Stahlfeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet waren, wurden mit den pigmentierten Pulverslurries mit Hilfe einer üblichen und bekannten Spritzpistole manuell beschichtet (Druck: 5 bar; 2 Spritzgänge, horizontal und vertikal). Die Naßschichtdicken wurde dabei so gewählt, daß nach dem Einbrennen Schichtdicken von 40 µm resultierten. Die pigmentierten Pulverslurrieschichten wurden während 10 min bei 50°C abgelüftet und mit einem handelsüblichen konventionellen Zweikomponentenklarlack der Firma BASF Coatings AG überschichtet. Die resultierenden Klarlackschichten wurden

während 10 min abgelüftet, wonach die pigmentierten Pulverslurrschichten und die Klarlackschichten während 30 min bei 150°C eingebrannt wurden. Die Dicke der Klarlackierungen lag bei 50 µm.

[0135] Die resultierenden Lackierungen der Beispiele 1 bis 4 wiesen ein hervorragendes Deckvermögen auf. Ihr jeweiliger Farbton bzw. Farbton, Metalleffekt und dichroitischer oder Mica-Effekt entsprachen in vollem Umfang denjenigen entsprechend pigmentierter Basislackierungen. Die Haftung auf der Grundierung und die Zwischenschichthaftung sowie die Steinschlagschutzwirkung waren auch nach der Bewitterung im Schwitzwasserkonstantklima (SKK) sehr gut. Störungen im Verlauf, Kocher, Rißbildung (mud-cracking) oder Oberflächenstrukturen wie Orangenschalenhaut waren nicht zu beobachten.

[0136] Somit können die erfindungsgemäßen Lackierungen die herkömmlichen Lackierungen aus Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, Basislackierung und Klarlackierung in vollem Umfang ersetzen.

Patentansprüche

1. Farb- und/oder effektgebende Lackierung für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, enthaltend eine Kombinationseffektschicht, wobei die Kombinationseffektschicht aus einer pigmentierten Pulverslurry herstellbar ist.
2. Lackierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationseffektschicht eine Dicke von 10 bis 100 µm aufweist.
3. Lackierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationseffektschicht die Funktion einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung hat.
4. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die feinverteilten Bestandteile der pigmentierte Pulverslurry (Pulverlack) eine mittlere Teilchengröße von 0,8 bis 20 µm aufweist.
5. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Pulverslurry physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtbar ist.
6. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Pulverslurry frei von organischen Lösemitteln ist.
7. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der pigmentierten Pulverslurry die Gesamtmenge der Pigmente im Pulverlack, als separate feste Phase oder zum Teil im Pulverlack und zum Teil in der festen Phase vorliegt.
8. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Pulverslurry strukturviskos ist.
9. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationseffektschicht mit mindestens einer Klarlackierung überschichtet ist.
10. Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Pulverslurry auf eine kathodisch abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung oder naß-in-naß auf eine kathodisch abgeschiedene, nicht oder nur partiell gehärtete Elektrotauchlackschicht appliziert wird, wonach die resultierende pigmentierte Pulverslurrschicht für sich alleine physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung oder zusammen mit der Elektrotauchlackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet wird, wodurch die Kombinationseffektschicht resultiert.
11. Lackierung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Pulverslurrschicht oder die Kombinationseffektschicht mit mindestens einem Klarlack überschichtet wird, wonach die Klarlackschicht
 - (1) für sich alleine thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung,
 - (2) zusammen mit der pigmentierten Pulverslurrschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung oder
 - (3) zusammen mit der Elektrotauchlackschicht und der pigmentierten Pulverslurrschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet wird.
12. Verwendung der Lackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschichtung von Kraftfahrzeugkarosserien und -karosserieteilen.